

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-199777

(43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

B01D 39/20

B01J 35/04

C04B 35/00

F01N 3/02

F01N 3/28

(21)Application number : 2000-008288

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 17.01.2000

(72)Inventor : YAMAMOTO YOSHINORI

NODA NAOMI

HARADA SETSU

(54) HONEYCOMB STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a honeycomb structure which contains refractory particles such as silicon carbide particles, can be produced at a relatively low sintering temperature at a low cost, is sufficiently porous, has a high specific surface area, and can suitably be used as a filter or a catalyst carrier for cleaning automotive exhaust gases under a high SV condition.

SOLUTION: This honeycomb structure divided with bulkheads to form many flow holes penetrated in the axial direction, characterized by containing refractory particles and a glassy component and being porous.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-199777  
(P2001-199777A)

(43)公開日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード*(参考)	
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z	3 G 0 9 0
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20		D 3 G 0 9 1
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 J 35/04	3 0 1 P	4 D 0 1 9
			3 0 1 A	4 G 0 1 9
C 0 4 B 35/00		F 0 1 N 3/02	3 0 1 Z	4 G 0 3 0
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願2000-8288(P2000-8288)

(22)出願日 平成12年1月17日(2000.1.17)

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 山本 良則

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 野田 直美

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74)代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハニカム構造体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 炭化珪素粒子のような耐火性粒子を含みながらも比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、十分に多孔質かつ高比表面積で、自動車排ガス浄化用のフィルターや触媒担体等として高SV条件下でも好適に使用できるハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、耐火性粒子とガラス質成分とを含み、多孔質であるハニカム構造体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、耐火性粒子とガラス質成分とを含み、多孔質であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項2】 前記耐火性粒子が、その原料粒子形状を留めた状態で前記ガラス質成分により結合された構造を有する請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項3】 前記耐火性粒子が、炭化珪素粒子である請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項4】 含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するフィルターとして用いられる請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項5】 気孔率が30～90%の範囲にある請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項6】 平均細孔径が2～50 $\mu$ mの範囲にある請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項7】 前記隔壁の厚さが102～1270 $\mu$ mである請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項8】 前記隔壁の厚さとハニカム構造体の気孔率とが以下の関係を満たす請求項1記載のハニカム構造体。

【数1】 隔壁の厚さ( $\mu$ m)  $\geq$  気孔率(%)  $\times$  4

【請求項9】 前記隔壁の厚さとハニカム構造体の気孔率とが以下の関係を満たす請求項1記載のハニカム構造体。

【数2】 隔壁の厚さ( $\mu$ m)  $\geq$  気孔率(%)  $\times$  5

【請求項10】 前記隔壁の厚さとハニカム構造体の気孔率とが以下の関係を満たす請求項1記載のハニカム構造体。

【数3】 隔壁の厚さ( $\mu$ m)  $\leq$  気孔率(%)  $\times$  20

【請求項11】 セル密度が0.7～155セル/cm<sup>2</sup>である請求項1記載のハニカム構造体。

【請求項12】 耐火性粒子原料にガラス化素材と有機バインダーとを添加し混合及び混練して得られた坯土をハニカム形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去した後、本焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項13】 前記耐火性粒子原料が、炭化珪素粒子原料である請求項12記載の製造方法。

【請求項14】 前記耐火性粒子原料の平均粒子径が、最終的に得られるハニカム構造体の平均細孔径の2～4倍である請求項12記載の製造方法。

【請求項15】 前記耐火性粒子原料の不純物含有量が5重量%以下である請求項12記載の製造方法。

【請求項16】 前記ガラス化素材が、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びNa<sub>2</sub>Oからなる群より選ばれる1種以上の酸化物を含んで構成される請求項12記載の製造方法。

【請求項17】 前記ガラス化素材の添加量が、耐火性

粒子の表面積に対し3～30g/m<sup>2</sup>である請求項12記載の製造方法。

【請求項18】 ガラス化素材の平均粒子径が、骨材である耐火性粒子の平均粒子径の50%以下である請求項12記載の製造方法。

【請求項19】 前記有機バインダーを、前記耐火性粒子原料とガラス化素材との合計量に対して、外配で2～30重量%の範囲で添加する請求項12記載の製造方法。

10 【請求項20】 前記坯土を調合する際に、造孔剤を、前記耐火性粒子原料とガラス化素材との合計量に対して、外配で30重量%以下の範囲で添加する請求項12記載の製造方法。

【請求項21】 前記成形体の仮焼を、前記ガラス化素材が溶融する温度より低い温度にて実施する請求項12記載の製造方法。

【請求項22】 前記本焼成を、1000～1600℃の温度範囲で実施する請求項12記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排ガス浄化用のフィルターや触媒担体等に使用されるハニカム構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン排ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルター、あるいは排ガス中の有害物質を浄化する触媒成分を担持するための触媒担体として、多孔質のハニカム構造体が広く使用されている。また、このようなハニカム構造体の構成材料として、炭化珪素(SiC)粒子のような耐火性粒子を使用することが知られている。

30 【0003】 具体的な関連技術として、例えば特開平6-182228号公報には、所定の比表面積と不純物含有量を有する炭化珪素粉末を出発原料とし、これを所望の形状に成形、乾燥後、1600～2200℃の温度範囲で焼成して得られるハニカム構造の多孔質炭化珪素質触媒担体が開示されている。

【0004】 一方、特開昭61-26550号公報には、易酸化性素材、または易酸化性素材を含有する耐火組成物にガラス化素材を添加し、結合材と共に混合、混練および成形し、成形した成形体を非酸化雰囲気の中で焼成することを特徴とするガラス化素材含有耐火物の製造方法が、特開平8-165171号公報には、炭化珪素粉末に、有機バインダーと、粘土鉱物系、ガラス系、珪酸リチウム系の無機バインダーを添加して成形する炭化珪素成形体が、それぞれ開示されている。

40 【0005】 また、前記特開平6-182228号公報には、従来の多孔質炭化珪素質焼結体の製造方法として、骨材となる炭化珪素粒子にガラス質フラックス、あるいは粘土質などの結合材を加え成形した後、その成形

体を前記結合材が溶融する温度で焼き固めて製造する方法も紹介されている。

【0006】 更に、特公昭61-13845号公報及び特公昭61-13846号公報には、珪砂、陶磁器粉砕物、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 等の金属酸化物、炭化珪素、窒化物、硼化物あるいはその他の耐火性材料等よりなる所定粒度に整粒された耐火性粒子が、水ガラス、フリット、釉薬等の耐火性結合材で多孔質の有底筒状体形成された高温用セラミックフィルターについて、その好適な耐火性粒子平均径、耐火性粒子粒度分布、筒状体気孔率、筒状体平均細孔径、筒状体細孔容積、筒状体隔壁肉厚等が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開平6-182228号公報に示される、炭化珪素粉末自体の再結晶反応に依る焼結形態（ネッキング）は、多孔質が得られるものの、炭化珪素粉末自体に再結晶反応を起こさせるため、非常に焼成温度が高く、これがコスト高を招き、かつ、熱膨張率の高い材料を高温焼成しなければならないために、焼成歩留が低下するという問題があった。

【0008】 一方、特開昭61-26550号公報や特開平6-182228号公報に示される、原料炭化珪素粉末をガラス質で結合させる手法は、焼成温度としては1000～1400℃と低くて済むが、この時、結合材が一旦溶融状態となるため、多孔質を得ることが非常に困難であった。

【0009】 更に、特公昭61-13845号公報及び特公昭61-13846号公報に示されるフィルターは、多孔質ではあるものの、隔壁が5～20mmと厚い有底筒状体であり、自動車排ガス浄化用フィルターのような高SV（空間速度）条件下には適用できなかった。

【0010】 本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、炭化珪素粒子のような耐火性粒子を含みながらも比較的低い焼成温度で安価に製造できるとともに、十分に多孔質かつ高比表面積で、目封じ等の処理により自動車排ガス浄化用のフィルターとして、或いは触媒担体等として高SV条件下でも好適に使用できるハニカム構造体とその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、耐火性粒子とガラス質成分とを含み、多孔質であることを特徴とするハニカム構造体、が提供される。

【0012】 また、本発明によれば、耐火性粒子原料にガラス化素材と有機バインダーとを添加し混合及び混練して得られた坯土をハニカム形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダーを除去した

後、本焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法、が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】 前記のとおり、本発明のハニカム構造体は、耐火性粒子とともにそれら耐火性粒子を結合するためのガラス質成分を含んでいるので、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結させることができ、製造コストを抑えるとともに歩留まりを向上させることができる。また、本発明は、特公昭61-13845号公報や特公昭61-13846号公報に示されるような厚壁の有底筒状体ではなく、多孔質のハニカム構造体であるので、自動車排ガス浄化用のフィルターや触媒担体等として高SV条件下で使用できる。

【0014】 本発明のハニカム構造体は、その微構造として、前記耐火性粒子が、その原料粒子形状を留めた状態で前記ガラス質成分により結合された構造を有することが好ましい。また、本発明のハニカム構造体を、含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルターとして用いる場合、その気孔率を30～90%の範囲とすることが好ましい。ハニカム構造体の気孔率が30%未満では濾過速度が不足し、90%を超えると構造体としての強度が不足する。更に、自動車排ガス浄化用フィルター等の圧力損失が懸念される用途に用いる場合には、気孔率を40%以上とすることが好ましい。

【0015】 同様に本発明のハニカム構造体をフィルターとして用いる場合、ハニカム構造体の平均細孔径は、濾過する対象に応じて決定することが好ましい。例えば、ディーゼルエンジンから排出される排気ガス中に含まれるバティキュレート捕集除去するためのディーゼルバティキュレートフィルター（DPF）として用いる場合には、平均細孔径を2～50μmの範囲とすることが好ましい。平均細孔径が2μm未満ではバティキュレートの少量堆積によっても著しく圧損が上昇し、逆に、50μmを超えるとバティキュレートの素抜けが起こるため、好ましくない。

【0016】 ハニカム構造体の流通孔（セル）を仕切る隔壁の厚さは、4mil以上（102μm以上）とすることが好ましい。隔壁の厚さが4mil（102μm）未満では、構造体としての強度が不十分である。また、強度は気孔率と密接な関係にあり、本発明のハニカム構造体の場合、隔壁の厚さと気孔率とが以下の関係を満たすように隔壁の厚さを設定すれば、必要な強度が得られ、好ましいことが判明した。

【数4】 隔壁の厚さ(μm) ≥ 気孔率(%) × 4

【0017】 更に、隔壁の厚さと気孔率とが以下の関係を満たすように隔壁の厚さを設定すれば、十分な強度が得られるため、より好ましい。

【数5】 隔壁の厚さ(μm) ≥ 気孔率(%) × 5

【0018】 一方で、DPF等のフィルターとして用いる場合には、隔壁の厚さを、50mil以下（127

0 μm以下)とすることが好ましい。隔壁の厚さが50 mil (1270 μm)を超えると、濾過速度不足や圧損上昇が懸念されるためである。なお、これについても気孔率と密接な関係があり、隔壁の厚さと気孔率とが以下の関係を満たすように隔壁の厚さを設定することによって、問題を回避することができる。

【数6】 隔壁の厚さ(μm) ≤ 気孔率(%) × 20

【0019】 ハニカム構造体のセル密度は、5~1000セル/平方インチ(0.7~155セル/cm<sup>2</sup>)の範囲とすることが好ましい。セル密度が5セル/平方インチ(0.7セル/cm<sup>2</sup>)未満では、ハニカム構造体として強度不足となるとともに、フィルターとして用いた場合には、濾過面積も不足する。逆に、1000セル/平方インチ(155セル/cm<sup>2</sup>)を超えると圧損上昇を招くため、好ましくない。

【0020】 次に、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。本発明のハニカム構造体を製造するにあたっては、まず、耐火性粒子原料にガラス化素材と有機バインダーとを添加して混合及び混練し、成形用の坯土を得る。

【0021】 使用する耐火性粒子の種類は特に限定されないが、酸化物系ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、炭化物系ではSiC、窒化物系ではSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、その他ムライト等の粒子が好適に用いられ、例えば、蓄積パッキュレート燃焼処理時にしばしば高温に晒されるDPF等の用途には、SiC等が耐熱性が高く、好適に用いられる。

【0022】 耐火性粒子原料の平均粒子径は、本製造方法にて最終的に得られるハニカム構造体(焼結体)の平均細孔径の2~4倍であることが好ましい。本製造方法で得られるハニカム構造体は、焼成温度が比較的低いために耐火性粒子原料の粒子形状や粒子径が概ね焼成後まで維持される。したがって、前記比率が2倍未満であると、所望の細孔径に対して粒子径が小さ過ぎ、結果的に、小さな耐火性粒子群がガラス質で細長く結合されて大きな細孔を形成することになり、ハニカム構造体のような薄壁の構造体を維持し得る程高い強度を得ることができない。

【0023】 また、例えば耐火性粒子がSiC粒子の場合、従来多孔質ハニカム構造体に適用されてきた再結晶SiCが、その反応機構から、所望とする細孔径とほぼ同等の骨材原料粒子径を必要とするのに対し、本発明のハニカム構造体のようにガラス質成分により結合されたSiC粒子は、粒子径が細孔径の2倍以上でよいので、同じ細孔径を得ようとした時に、再結晶SiCに比べて粗い、すなわち安価な原料を使用することができ、コストメリットも大きい。

【0024】 逆に、前記比率が4倍を超える場合には、所望の細孔径に対して用いる耐火性粒子径が大き過ぎ、成形の段階で耐火性粒子を密に充填することによ

ても、その間隙に所望の細孔を得ることが困難となり、更にフィルター用途では、気孔率低下を招く点でも好ましくない。

【0025】 耐火性粒子原料中に含まれる不純物は、ガラス化素材の軟化点の降下を招き、焼結状態に影響を与えるため、その含有量を5重量%以下に抑えることが好ましい。特に、アルカリ金属、アルカリ土類金属については軟化点降下への影響が大きいため、1重量%以下に抑えることが好ましい。

【0026】 ガラス化素材は、1000℃以上で溶解してガラス質を形成するものであれば特に限定されず、例えば、耐火性粒子原料等と混合する時点ではガラス質ではなくSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O、LiO<sub>2</sub>、MgO、K<sub>2</sub>O、CaO等のガラス化素材の1種以上の酸化物等から構成され、焼成工程においてそれ等が溶解し合ってガラス質となる生原料系の素材でもよく、また、始めからガラス質であるフリット系の素材でもよい。

【0027】 前者には、複数種の酸化物等で構成すれば、熔融温度域に幅をもたせることができ、急激な溶解及び粘性低下を回避できるというメリットがあり、後者には、熔融温度域が限定できるために、焼成条件を設定し易いというメリットがある。更に、本発明の製造方法におけるガラス化素材には、焼成後完全にガラス質として存在するものに限らず、例えば、溶解後に結晶化工程を経ることによって得られる結晶化ガラス等、結晶質を含むものも含まれる。また、同等の役割を果たす性質のものであれば、粘土、水ガラス、釉薬なども好適に用いられる。

【0028】 ガラス化素材は、焼成中に溶けて耐火性粒子にまわりつき粒子同士を接合する役割を担うため、その適切な添加量は、耐火性粒子の表面積と密接な関わりがある。そして、この場合の耐火性粒子の表面積とは、ガラス質が溶解して覆い接着することを論じている訳であるから、粒子の形状等にも依るが、一般的には、いわゆるBET比表面積よりむしろ耐火性粒子を球体とみなした幾何学的表面積 $S = 4\pi r^2$  (rは耐火性粒子の平均粒子径)の方が適切である。この幾何学的表面積 $S = 4\pi r^2$ を用いると、「耐火性粒子単位表面積当たりのガラス素材量W」を、下式にて簡易的に算出することができる。

【数7】  $W = [(4/3\pi r^3 \times \rho) / (\text{耐火性粒子の重量割合})] \times [(\text{ガラス化素材の重量割合}) / (4\pi r^2)]$

(ここで、rは耐火性粒子の平均粒径、ρは耐火性粒子の比重である。)

【0029】 本発明の製造方法において、ガラス化素材の添加量は、「耐火性粒子単位表面積当たりのガラス素材量W」が、3~30g/m<sup>2</sup>となる様、設定することが好ましい。3g/m<sup>2</sup>未満では、結合材が不足し、ハニカム構造のような薄壁の構造体を維持し得る強

度を得ることができず、逆に $30\text{ g/m}^2$ を超えると、適切に耐火性粒子同士を結合し得る以上に過剰にガラス質が存在するため、強度は向上するものの、気孔率低下、平均細孔径縮小などの弊害が併発してくる。

【0030】 ガラス化素材の平均粒子径は、骨材である耐火性粒子の平均粒子径の50%以下であることが好ましい。ガラス化素材は焼成で溶けて集合しながら耐火性粒子にまわりつくように移動するため、その粒径が耐火性粒子の粒径の50%を超えると、成形時に同ガラス化素材粒子が占有していた空間が大きな空隙とな

って残り、強度低下を招いたり、フィルターとして使用する場合にはフィルター効率低下（濾過漏れ）の原因となったりする。

【0031】 また、一般に、ハニカム構造体の押出成形時には、粒度差のある原料粉末2種以上を混合する方が滑らかに押し出すことができ、その観点からは、ガラス化素材の平均粒子径を、骨材である耐火性粒子の平均

粒子径の30%以下にすることが好ましい。

【0032】 耐火性粒子を骨材とし、ガラス化素材及び必要に応じて造孔剤等を配合してなる坯土を、ハニカム形状に滑らかに押出成形するため、成形助剤として、1種以上の有機バインダーを、主原料（耐火性粒子原料とガラス化素材）の合計量に対し外配で2重量%以上添加することが好ましい。しかしながら、30重量%を超える添加は、仮焼後に過剰な高気孔率を招き、強度不足に至らしめるため好ましくない。

【0033】 更に、隔壁の厚さが $20\text{ mil}$  ( $508\text{ }\mu\text{m}$ ) 以下のハニカム構造体に押出成形する場合には、4~20重量%の範囲で添加することが好ましい。添加量が4重量%未満では斯様な薄壁に押出すことが難しく、逆に、20重量%を超えると、押し出し後にその形状を維持することが困難となる。

【0034】 ハニカム構造体をフィルターとして使用する場合には、気孔率を高める目的で、坯土の調合時に造孔剤を添加してもよい。造孔剤の添加量は、主原料（耐火性粒子原料とガラス化素材）の合計量に対し、外配で30重量%以下とすることが好ましい。添加量が30重量%を超えると、過度に気孔率が高くなり強度不足に至る。造孔剤の平均粒子径は、それが燃焼して抜けた跡に気孔が形成されるため、焼成後に得ようとする平均細孔径に対し、25~100%の範囲のものを使用することが好ましい。

【0035】 前記原料を常法により混合及び混練して得られた坯土を、押出成形法等により所望のハニカム形状に成形する。次いで、得られた成形体を仮焼して成形体中に含まれる有機バインダーを除去（脱脂）した後、本焼成を行う。仮焼は、ガラス化素材が溶融する温度より低い温度にて実施することが好ましい。具体的には、 $150\sim700^\circ\text{C}$ 程度の所定の温度で一旦保持してもよく、また、所定温度域で昇温速度を $50^\circ\text{C/hr}$ 以下に

遅くしてもよい。

【0036】 所定の温度で一旦保持する手法については、使用した有機バインダーの種類と量により、一温度水準のみの保持でも複数温度水準での保持でもよく、更に複数温度水準で保持する場合には、互いに保持時間を同じにしても異ならせてもよい。また、昇温速度を遅くする手法についても同様に、ある一温度区域間のみ遅くしても複数区間で遅くしてもよく、更に複数区間の場合には、互いに速度を同じとしても異ならせてもよい。

【0037】 仮焼の雰囲気については、酸化雰囲気でもよいが、成形体中に有機バインダーが多く含まれる場合には、仮焼中にそれ等が酸素で激しく燃焼して成形体温度を急激に上昇せしめることがあるため、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ 等の不活性雰囲気で行うことによって、成形体の異常昇温を抑制することも好ましい手法である。この異常昇温の抑制は、熱膨張係数の大きい（熱衝撃に弱い）原料を用いた場合に重要な制御である。有機バインダーを、例えば主原料に対して20重量%（外配）以上添加した場合には、前記不活性雰囲気にて仮焼するのが好ましい。

【0038】 仮焼とそれに続く本焼成は、同一の或いは別個の炉にて、別工程として行ってもよく、また、同一炉での連続工程としてもよい。仮焼と本焼成を異なる雰囲気にて実施する場合には前者も好ましい手法であるが、総焼成時間、炉の運転コスト等の見地からは後者の手法も好ましい。

【0039】 本焼成の温度は、用いるガラス化素材によって異なるが、通常 $1000\sim1600^\circ\text{C}$ の範囲で実施することが好ましい。本焼成の実施温度が $1000^\circ\text{C}$ 未満では、ガラス化素材の溶融が十分におこなわないため耐火性粒子同士が強固に結合されず、逆に、 $1600^\circ\text{C}$ を超えると、溶融したガラス化素材の粘性が低下し過ぎて焼成体表面近傍や焼成体下部に集中する等の偏りが生じるため好ましくない。

【0040】 また、本焼成の雰囲気については、耐火性粒子の種類によって選択することが好ましく、例えば、 $\text{SiC}$ をはじめとする炭化物の粒子、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ に代表される窒化物の粒子等、高温での酸化が懸念されるものについては、少なくとも酸化が始まる温度以上の温度域においては、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ 等の非酸化雰囲気とすることが好ましい。

【0041】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】（実施例1）平均粒径 $50.0\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{SiC}$ 原料粉末85重量部、平均粒径 $10.8\text{ }\mu\text{m}$ のガラス化素材15重量部、有機バインダーとしてメチルセルロース6重量部、造孔剤としてグラファイト5重量部、界面活性剤2.5重量部、及び水24重量部を均一に混合及び混練して得た坯土を、押し出し成形機にて外径45m

m、長さ120mm、隔壁厚さ0.43mm、セル密度100セル/平方インチ(16セル/cm<sup>2</sup>)のハニカム形状に成形した。このハニカム成形体を酸化雰囲気において550℃で3時間、脱脂のため仮焼を行った後、非酸化雰囲気において1400℃で2.5時間の焼成を行い、多孔質でハニカム構造の炭化珪素焼結体を作製した。この焼結体について、水銀ポロシメーターにて平均細孔径と気孔率、更に3点曲げ強度を測定し、その結果を表1に示した。なお、3点曲げ強度は下記計算式を用いて算出した。

$$[\text{数}8] \sigma = (F \times S) / (4 \times Z)$$

(ここで、 $\sigma$ は3点曲げ強度、Fは荷重、Sは下部スパン間隔(35mm)、Zは断面2次モーメントである。)

【0043】(実施例2) 平均粒径32.6 $\mu$ mのSiC原料粉末を用いた以外は、前記実施例1と同様に混練、成形及び焼成を行って焼結体を得た。得られた焼結体について、前記実施例1と同様に平均細孔径、気孔率及び3点曲げ強度を測定し、その結果を表1に示した。

【0044】(実施例3) SiC原料粉末を70重量部、ガラス化素材を30重量部とした以外は、前記実施例1と同様に混練、成形及び焼成を行って焼結体を得

\*た。得られた焼結体について、前記実施例1と同様に平均細孔径、気孔率及び3点曲げ強度を測定し、その結果を表1に示した。

【0045】(実施例4) 平均粒径32.6 $\mu$ mのSiC原料粉末を用い、SiC原料粉末を65重量部、ガラス化素材を35重量部とした以外は、前記実施例1と同様に混練、成形及び焼成を行って焼結体を得た。得られた焼結体について、前記実施例1と同様に平均細孔径、気孔率及び3点曲げ強度を測定し、その結果を表1に示した。

【0046】(実施例5) 前記実施例1~4より大径のハニカム構造体を作製した場合、もしくは有機バインダーをより多く含んだ坯土を用いてハニカム構造体を作製した場合、前記実施例1~4と同様に酸化雰囲気下で脱脂のための仮焼を行っても、歩留まり90%以上に同様の特性の焼結体を得る事ができたが、不活性雰囲気下で仮焼を行うと、セル切れ等の不具合が発生すること無く、不良率0%で良好な焼結体を得ることが出来た。

【0047】

【表1】

	SiC粉末の 平均粒径( $\mu$ m)	SiC粉末の 配合量(重量部)	ガラス化素材の 配合量(重量部)	平均細孔径 ( $\mu$ m)	気孔率 (%)	強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	SiC粉末平均粒径 /焼結体平均細孔径	ガラス化素材添加量 /SiC粉末表面積
実施例1	50.0	85	15	16.6	43.2	2.59	3.01	9.18
実施例2	32.6	85	15	10.3	48.4	2.28	3.17	5.98
実施例3	50.0	70	30	19.5	80.9	4.36	2.56	22.29
実施例4	32.6	65	35	18.0	38.6	5.39	2.51	18.26

【0048】これらの結果から、必要とする平均細孔径のハニカム構造体を得るために原料SiC粉末の粒径を容易に選択することができる。また、ガラス化素材の添加量についても過不足なく設定でき、要求されるハニカム構造体を安価に製造することができる。

【0049】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のハニカ

※ム構造体は、炭化珪素粒子等の耐火性粒子を含みながらも、その製造時において比較的低い焼成温度で焼結させることができるので、製造コストを抑えるとともに歩留まりも向上し、安価に提供することができる。また、多孔質のハニカム構造体であるので、自動車排ガス浄化用のフィルターや触媒担体等として高SV条件下でも好適に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F01N 3/02  
3/28

識別記号

301  
301

FI

F01N 3/28  
C04B 35/00

テマコード(参考)

301P 4G069  
H

(72)発明者 原田 節

愛知県名古屋市長瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

BEST AVAILABLE COPY

F ターム(参考) 3G090 AA02  
3G091 AA18 BA39 GA06 GA16 GB16X  
GB17X  
4D019 AA01 BA01 BA04 BA05 BA06  
BB06 BC07 BD01 CA01 CB06  
4G019 FA12  
4G030 AA03 AA35 AA36 AA37 AA47  
BA34 CA10 GA08 GA11 GA14  
GA27  
4G069 AA01 AA08 AA09 BA01A  
BA01C BA02C BA05A BA08C  
BA13A BA14A BA14B BA29C  
BB01C BB04A BB04C BB11A  
BB15A BB15B BB15C BC02C  
BC40A BD02C BD03C BD05A  
BD05B BD05C CA02 CA03  
CA07 CA18 EA19 EA25 EB12X  
EB12Y EB14Y EB15X EB18X  
EB18Y EC28 ED03 FA01  
FB30 FB36 FB67 FC02 FC03  
FC05 FC07 FC08